Der Diffusionskoeffizient von Neon-Helium und seine Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Hohen Philosophischen Fakultät

der

Vereinigten Friedrichs-Universität Halle-Wittenberg

vorgelegt von

Margarete Grollmus
aus Gutenberg.

Halle (Saale).
Druck von Heinrich John.
1917.

Tag der mündlichen Prüfung: 16. Juni 1917.

Referent: Prof. Dr. K. E. F. Schmidt.

Dem Andenken meines Vaters.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546024_0067

Inhalt.

	Seite
Einleitung	7
Darstellung und Reinigung der Gase	8
Die Methode	11
Der Apparat	13
Ausführung der Versuche	15
Die Analyse der entstandenen Gasgemische	17
Berechnung der Versuche	20
Diffusion von Kohlensäure und Wasserstoff	24
Diffusion von Neon und Helium	26
Diffusion von reinen Gasen und Gasgemischen	28
Vergleich von Ergebnis und Theorie	32

Einleitung.

Seit der Aufstellung einer Theorie der Diffusion von Maxwell[1]), Stefan[2]) und Meyer[3]) sind besonders von Stefan, von Obermayer und Loschmidt in Wien und dann auch im hiesigen Institut die verschiedensten Gaskombinationen in Bezug auf die Diffusionskonstante untersucht worden. Alle diese Versuche ergaben einen Diffusionskoeffizienten, der eine Funktion des Mischungsverhältnisses ist, wie es die Theorie von O. E. Meyer verlangt.

Chapman[4]) hat 1912 in seiner Arbeit „The Kinetic Theory of a Gas, constituted of spherically, symmetrical Molecules" eine neue Theorie der Diffusion aufgestellt, die einen konstanten Koeffizienten liefert. Seine Gleichungen haben wenig Berücksichtigung gefunden, einmal, weil das Experiment die Konstanz des Diffusionskoeffizienten widerlegt hat, und dann, weil für seine Formeln eine genaue Kenntnis der Temperaturabhängigkeit nötig ist.

Es war nun von Interesse, die Untersuchungen auch auf die Edelgase auszudehnen, von denen besonders Neon erst neuerdings in der zu Diffusionsversuchen erforderlichen größeren Menge dargestellt werden kann.

Bisher sind untersucht worden die Kombinationen Argon-Helium von Schmidt[5]) und Lonius,[6]) und Argon-Neon von Poser.[7])

Die Ergebnisse, die bei der Diffusion von Neon-Helium erhalten wurden, sind in der vorliegenden Arbeit mitgeteilt.

[1]) J. Cl. Maxwell, Phil. Mag. 1868, 35, S. 199.
[2]) J. Stefan, Wiener Sitzungsber. 1872, 65, II, S. 323.
[3]) O. E. Meyer, Die kinet. Theorie der Gase 1899, S. 267.
[4]) J. Chapman, Phil. Trans. Series A. 1912, 211. S. 433.
[5]) R. Schmidt, Dissertation, Halle 1907.
[6]) A. Lonius, Dissertation, Halle 1909.
[7]) E. Poser, Dissertation, Halle 1916.

Darstellung und Reinigung der Gase.

Um mit der Apparatur vertraut zu werden, wurden einige Versuche mit Wasserstoff und Kohlensäure ausgeführt, deren Diffusionskoeffizient schon mehrfach bestimmt worden ist. Die Gase stellte ich nach den Angaben von Deutsch[1]) her, nämlich den Wasserstoff elektrolytisch, die Kohlensäure aus Natriumbikarbonat und Salzsäure.

Das zu meinen Versuchen nötige Neon gewann ich aus den Gasgemischen, die sich bei den Diffusionsversuchen zwischen Argon-Neon von Poser ergeben hatten. Es war also nötig, das Argon zu entfernen. Dies geschah nach dem Verfahren, das Valentiner und Schmidt[2]) im hiesigen Institut ausgearbeitet haben.

Dewar hat 1904 gezeigt, daß Holzkohle bei der Temperatur der flüssigen Luft oder besser des flüssigen Wasserstoffs ein außerordentlich großes Absorptionsvermögen für gewisse Gase besitzt, und zwar ist die Absorption um so größer, je höher der Siedepunkt des Gases liegt. Es wurde also diese Okklusionsfähigkeit der Kohle benutzt, um die Edelgase rein darzustellen und voneinander zu trennen.

Ich ließ das Gasgemisch in ein Rohr aus schwer schmelzbarem Glase hineindiffundieren, das mit flüssiger Luft gekühlt wurde. In dem Rohr befand sich Kokosnußkohle, die mehrere Tage lang geglüht und mit Hilfe einer Toepler- und einer Gaedepumpe scharf evakuiert war. Das leichter flüchtige Argon wird okkludiert, während Neon zurückbleibt. Man darf übrigens immer nur geringe Gasmengen mit der Kohle in Verbindung

[1]) Deutsch, Diss. Halle 1910, S. 10.

[2]) Valentiner und Schmidt, Annal. d. Phys. 1905, 18, S. 187.

bringen und muß auch dem Gasgemisch ein möglichst großes Volumen zur Verfügung stellen, damit es bei der Trennung unter einem sehr geringen Druck steht. Ist nämlich der Druck höher als einige mm, so wird auch das Neon merklich absorbiert.

Nachdem das Neon auf diese Weise aus den Gemischen freigemacht war, mußte es noch von den Verunreinigungen besonders Stickstoff und Kohlenwasserstoffen befreit werden. Zu diesem Zwecke wurde es mehrmals durch die Kaliumzelle geschickt.

Dies Verfahren, von Gehlhoff[1]) ausgearbeitet, beruht darauf, daß Alkalimetalldämpfe bei gewisser Temperatur und bei Glimmentladung Wasserstoff, Kohlenoxyd und Stickstoff sehr schnell binden.

Ein kleines Volumen Gas wurde ungefähr eine Viertelstunde lang unter diesen Bedingungen der Glimmentladung ausgesetzt. Hierauf mußte es ein gut ausgeglühtes, mit Silberspänen gefülltes Rohr passieren, das mit einer Mischung von Kohlendioxyd und Alkohol gekühlt wurde und das zur Entfernung der Quecksilberdämpfe diente.

Nach mehrmaligem Durchgang durch die Kaliumzelle prüfte ich das Gas mit Hilfe des Spektralapparates. Vor das Spektralrohr war eine Röhre mit Phosphorpentoxyd und ein Goldschaumrohr geschaltet, um möglichst trockenes und von Quecksilberdampf freies Gas untersuchen zu können. Das Spektrum meines Gases zeigte die Neonlinien, bei der Dichtebestimmung ergab sich aber 11,1 als Dichte. Es mußten also noch Verunreinigungen, eventuell Argon darin enthalten sein. Die genaue Aufnahme des Spektrums ergab zwar nicht den sicheren Beweis für das Vorhandensein von Argon, doch lag die Vermutung einer solchen Beimischung nahe, da ja das Gas aus Neon-Argongemischen stammte. Daher ließ ich das Gas noch einmal wiederholt die Kaliumzelle passieren, denn die zu große Dichte konnte auch von Kohlenwasserstoffen herrühren, die durch das verdampfende Hahnfett leicht in das Gas gelangen. Dann wurde die oben beschriebene Trennung mit Kohle wiederholt und als Dichte ergab sich nun 10.40 (O = 16). Da der Unterschied gegen die

[1]) G. Gehlhoff, Verhandl. der Deutsch. Phys. Gesellschaft 1911, S. 271.

bisher gefundene Dichte noch zu groß war, so wurde diese Operation noch einmal ausgeführt. Ich nahm aber diesmal ein neues Rohr und füllte es mit frischer Kokosnußkohle, die zwei Tage lang geglüht, mit trockener Luft gespült und dann scharf evakuiert wurde.

Der Institutsmechaniker Herr Bökel hatte nämlich die Beobachtung gemacht, daß Helium, welches er in die mit flüssiger Luft gekühlte Kohle hineindiffundieren ließ, stark mit Neon verunreinigt war, obgleich die Kohle in der Zwischenzeit gut ausgeglüht und bis zum völligen Vakuum ausgepumpt war. Ob diese Erscheinung auf einer Sättigungsgrenze der Kohle für Edelgase beruht, konnte nicht näher untersucht werden.

Die Dichte des Neons bestimmte ich jetzt zu 10.017 (0 = 16).

In der Literatur fand ich:

1901: W. Ramsay[1]) 9.94; 1910: H. E. Watson[2]) 10.10;
1901: W. Travers[1]) 9.99; 1914: E. Poser[3]) 10.008.

Das Helium war aus Monazitsand nach dem Verfahren von H. Schultze[4]) dargestellt und gereinigt worden. Es enthielt nur noch Spuren von Kohlenwasserstoffen, die bei der spektralanalytischen Untersuchung an der negativen Elektrode, die bekanntlich Verunreinigungen am leichtesten zeigt, als schwache Banden im Grün hervortraten. Das Gas mußte also mehrmals die Kaliumzelle passieren und zeigte dann das reine Heliumspektrum.

Die Dichte bestimmte ich zu 2.023 (0 = 16).

In der Literatur fand ich

1901: Ramsay und Travers 1.98;
1910: H. E. Watson 1.997;
1914: W. Heuse 2.001.

[1]) W. Ramsay u. W. Travers, Phil. Trans. Series et 1901, 197, S. 62.

[2]) H. E. Watson, Proc. chem. Soc. 26, 1910, S. 70.

[3]) E. Poser, Diss. Halle 1916, S. 10.

[4]) H. Schultze, Annal. d. Phys. 1901, 6, S. 303.

Die Methode.

Die Methode, nach der im hiesigen Institut gearbeitet wird, ist die Maxwell-Loschmidtsche.

Ein vertikal stehender Stahlzylinder ist durch einen Hahn geteilt. Die obere Hälfte wird mit dem spezifisch leichteren, die untere mit dem schwereren Gase gefüllt, und dann durch Drehen des Hahnes die Diffusion eingeleitet. Nach bestimmter Zeit wird die Diffusion unterbrochen, aus den Analysen der entstandenen Gasgemische läßt sich dann der Diffusionskoeffizient berechnen.

Sind die beiden Rohrhälften mit den reinen Gasen gefüllt, dann sind an der Trennungsstelle die Partialdrucke während des ganzen Diffusionsvorganges die gleichen und zwar gleich der Hälfte des ganzen Druckes.

Um die Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis zu prüfen, läßt man ein Gemisch gegen das leichtere Gas diffundieren und das schwerere gegen ein Gemisch. Enthält dieses einen Bruchteil β des schwereren Gases, so ist das Verhältnis der Partialdrucke an der Trennungsstelle ebenfalls konstant und zwar $\frac{\beta}{2-\beta}$ im ersten, $\frac{1+\beta}{1-\beta}$ im zweiten Fall.

Die Partialdrucke sind nämlich proportional der Anzahl der Moleküle, die den Querschnitt passieren. Diffundiert nun ein Gemisch gegen das leichtere Gas, so werden, da in der Volumeinheit β Teile des schwereren Gases vorhanden sind, β Moleküle den Querschnitt durchfliegen, wenn man nur solche Schichten betrachtet, die der Grenzfläche unendlich benachbart sind. Aus der unteren Rohrhälfte passieren außerdem $1-\beta$ Teile des leichteren Gases die Trennungsfläche. Aus der oberen Rohr-

hälfte, die das leichtere Gas enthält, durchfliegen alle in der Volumeinheit enthaltenen Moleküle den betrachteten Querschnitt, im ganzen also $1 + 1 - \beta = 2 - \beta$ Teile des leichteren Gases.

Das Verhältnis der Partialdrucke, d. h. das Verhältnis, in dem die den Querschnitt passierenden schwereren Moleküle zu den leichteren stehen, ist also $\frac{\beta}{2-\beta}$. Analog ist die Formel $\frac{1+\beta}{1-\beta}$ abgeleitet worden.

Diese Methode, die Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis zu untersuchen, wurde nach Angabe von Herrn Geheimrat Dorn zuerst von Deutsch angewendet.

Der Apparat.

Der Apparat ist für die Versuche von R. Schmidt[1]) im Anschluß an den Obermayerschen[2]) hergestellt.

Der Diffusionszylinder besteht aus zwei stählernen Gewehrläufen, deren Bohrung einen Durchmesser von 9 mm hat. Unten ist er abgeschlossen durch einen Dreiwegehahn, der die Verbindung mit der Füllkugel und mit der Außenluft ermöglicht.

Den oberen Abschluß bildet ein einfacher Hahn, von dem aus eine Verbindung zur Saletpipette, eine andere zu einem kleinen Manometer, eine dritte zur Sprengelpumpe führt.

Durch einen doppelt durchbohrten Hahn wird der Zylinder in zwei Hälften geteilt. Die eine Bohrung ist ebenfalls 9 mm weit, die andere seitliche nur 1,5 mm. So ist es möglich

1. beide Rohrhälften miteinander zu verbinden;
2. durch eine Drehung von 45° beide Rohrhälften abzuschließen;
3. durch eine weitere Drehung von 45° das untere Rohr durch die kleine Bohrung mit einer Mischpipette, Sprengelpumpe oder Saletpipette zu verbinden. Die Dichtung der Schrauben und Verbindungsstellen wurde durch Scheiben aus Vulkanfiberpappe erreicht.

Um Temperaturunterschiede zu vermeiden, ist der Apparat mit einem Kupferblechmantel umgeben, der bei den Versuchen mit Watte gefüllt war.

Die Länge des ganzen Rohres beträgt 999,30 mm. Alle Längenabmessungen wurden mit Hilfe eines $\frac{1}{100}$ mm gebenden Kathetometers ausgeführt.

[1]) R. Schmidt, Diss. Halle 1904, S. 7.

[2]) A. v. Obermayer, Wien. Sitzungsber. 1880, 81. II, S. 1102.

Das Verhältnis der Volumina der beiden Rohrhälften wurde durch Auswägen mit Quecksilber bestimmt. Das untere Volumen verhält sich zum oberen wie 1 : 0.9944. Die Werte der Analysen mußten dementsprechend korrigiert werden. Der Inhalt jeder Rohrhälfte reichte für zwei Analysen, die jedesmal ausgeführt wurden.

Ausführung der Versuche.

Vor jedem Versuch wurde der Apparat sorgfältig gereinigt und die Hähne gut eingefettet. Um jede Ungleichheit im Querschnitt des Diffusionszylinders zu vermeiden, wurde das Fett, das beim Anziehen der Schrauben am Mittelhahn leicht in den Lauf eindringt, durch einen genau in die Bohrung passenden Fräser beseitigt. Der Apparat wurde dann mehrmals mit trockner Luft gespült, scharf evakuiert und durch mehrstündiges Stehenlassen auf seine Dichtigkeit geprüft.

Die Beschreibung der Ausführung des Versuchs entnehme ich der Dissertation von E. Poser.[1])

„Nachdem das Diffusionsrohr bis über Hahn 0 mit Quecksilber gefüllt worden ist, wird Hahn 1 geschlossen und durch allmähliches Senken der Füllkugel, der obere Rohrlauf mit dem in der Saletpipette befindlichen Gas gefüllt bis einige Zentimeter unter Hahn D. Man läßt nun solange Gas nachströmen, bis das Manometer bei geöffnetem Hahn 2 einige mm Überdruck zeigt. Dann wird Hahn 0 geschlossen und, nachdem aus dem Verbindungsrohr das Gas in einen kleinen Gasometer abgepumpt worden ist, Rohrstück und Saletpipette entfernt. Durch kurzes Öffnen von 0 (bei geschlossenem Hahn U), wird nun das Gas im oberen Rohr auf Atmosphärendruck gebracht, und dann Hahn D um 90° gedreht. Der im unteren Rohr befindliche Gasrest wird durch die Bohrung a herausgedrückt und mit dem nachfolgenden Hg der Raum bis etwas über Hahn 3 und 4 gefüllt. Dabei gelangt auch etwas Gas in den Rohrteil zwischen Hahn 4, 5 und Saletpipette II. Durch kurzes Evakuieren wird es entfernt und dann das spezifisch schwerere Gas in die untere Rohrhälfte

[1]) E. Poser, Dissertation, Halle 1916, S. 14.

geleitet, bis sich an dem, zwischen Hahn U und dem Gummischlauch eingeschaltenen Gasrohr G ein geringer Überdruck feststellen läßt. Nachdem nun die Hähne U und M geschlossen, der Gasrest aus dem Verbindungsrohr abgepumpt worden ist, wird das Ansatzstück H vom Apparat gelöst. Durch Öffnen von M wird nun auch das Gas im unteren Rohrlauf auf Atmosphärendruck gebracht. Dann wird Hahn D in die 45° Stellung gedreht, der Kupferzylinder über den Apparat gesetzt und mit einer Wattepackung versehen. Um nun störende Strömungen auszuschließen, wird der Apparat 20 Minuten sich selbst überlassen. Nach dieser Zeit wird durch Drehen von D die Diffusion eingeleitet".

Die Versuchsdauer betrug stets eine halbe Stunde, sie wurde mit einem halbe Sekunden schlagenden Chronometer bestimmt. Obermayer hat nämlich gefunden, daß sehr kleinen Zeiten kleinere Werte des Diffusionskoeffizienten entsprechen, die sich aber mit wachsender Zeit rasch einem Grenzwert nähern. Die Temperatur wurde mit einem korrigierten $\frac{1}{10}$ Grad Thermometer bestimmt, das sich im oberen Teile des Kupfermantels befand.

Nach beendigtem Versuch wurde das entstandene Gasgemisch der unteren Hälfte in die Mischpipette P übergedrückt, nachdem das ganze Rohrsystem einschließlich der Bohrung a sorgfältig evakuiert war.

Die obere Hälfte wurde durch ein aufgesetztes Kapillar-T-stück in einen kleinen Gasometer entleert. Die Bohrung über 0, und das T-stück waren vollständig mit Quecksilber gefüllt worden.

Die Analyse der entstandenen Gasgemische.

Die Analyse der bei den Vorversuchen erhaltenen Gemische von Kohlensäure und Wasserstoff wurde mit dem „Hempel'schen Apparat zur exakten Gasanalyse ohne Gummiverbindungen und Schliffe“ [1]) ausgeführt. Die Kohlensäure wurde durch 30% Kalilauge absorbiert, der Wasserstoff wurde zur Kontrolle durch Explosion mit Sauerstoff in einer Explosionspipette bestimmt.

Diese Methode ist natürlich zur Analyse der Neon-Helium-Gemische nicht anwendbar. Hier wurde die Zusammensetzung des Diffusionsproduktes durch Wägung ermittelt. Ist D die so bestimmte Dichte, bezogen auf $O = 16$, d_1 die Dichte des Neons, d_2 die des Heliums, so erhält man den Gehalt an Neon in Volumprozenten nach der Gleichung

$$p\% = \frac{100\ (D - d_2)}{d_1 - d_2}$$

Zu den Wägungen benutzte ich eine Wage von Bosch, mit der Herr Geheimrat Dorn [2]) die Gewichtskonstanz von Radiumpräparaten festgestellt hatte. Die Ablesung erfolgte mittels Fernrohr, Spiegel und Skala, um elektrische Ladungen zu vermeiden, waren zwei Radiumpräparate symmetrisch in der Wage aufgestellt.

Einige Analysen der Vorversuche waren sowohl mit dem Hempel'schen Apparat als auch durch Wägung ausgeführt worden, es ergab sich eine Übereinstimmung im Mittel bis auf drei Einheiten der zweiten Dezimale.

[1]) W. Hempel, Gasanalyt. Methoden, S. 67. 1900.
[2]) E. Dorn, Physikalische Zeitschrift 4, S. 530. 1903.

Die scharf evakuierte Wägekugel wurde vor und nach jeder Füllung gewogen, der Unterschied zwischen zwei solchen Wägungen betrug im allgemeinen nicht mehr als 15.10^{-5} g. Der Luftauftrieb und etwaige Feuchtigkeitsniederschläge wurden durch eine Kugel von gleichem Volumen und annähernd gleicher Oberfläche kompensiert. Die Wägekugel hatte ein Volumen von 15.878 ccm. Zur Füllung wurde sie an die Mischpipette P angeschlossen. Nachdem sie scharf evakuiert war, wurde das Gas übergedrückt und dann Hahn 6 geöffnet. Mit Hilfe eines $\frac{1}{100}$ mm gebenden Kathetometers wurde dann der Über- oder Unterdruck bestimmt. Der Luftdruck wurde an einem $\frac{1}{20}$ mm gebenden Barometer von Fuess abgelesen. Die Temperatur wurde mit einem geeichten $\frac{1}{10}$ Grad gebenden Thermometer bestimmt. Um Temperaturschwankungen zu vermeiden, befand sich die Wägekugel bei der Füllung in einem mit Watte ausgelegten und mit Staniol beklebten Kästchen.

Jede Wägung wurde zweimal auf der linken und einmal auf der rechten Wagschale ausgeführt, und zwar wurden zu jeder Ablesung sieben Umkehrpunkte beobachtet.

Bedeutet U die Wage unbelastet, G Ausgleichskugel + Gewichte, so ergibt sich folgendes Schema:

L	R	L
U	U	U
G	G	G
G + 1 mg	G + 1 mg	G + 1 mg
G	G	G
U	U	U

1 mg Übergewicht entsprach 32 Skalenteilen, also ist ein Skalenteil = 0,03 mg. Da nur mit korrigierten mg-Stücken gewogen wurde, und da sich noch $\frac{1}{10}$ Skalenteile mit ziemlicher Sicherheit schätzen lassen, so kann die 5. Dezimale wohl als sicher angenommen werden, allerdings nur innerhalb der Fehlergrenze von 15.10^{-5} g, die durch die Versuche festgestellt wurde.

Nach jedem Öffnen des Wagekastens wurde mit der Ablesung fünf Minuten gewartet, damit Temperaturschwankungen und Luftströmungen sich ausgleichen konnten. Der Temperaturunterschied am Anfang und Ende einer Wägung betrug nie mehr als $\frac{2}{10}$ Grad. Bei den ersten Analysen wurde auch Temperatur und Feuchtigkeitsgehalt der Luft im Wägezimmer bestimmt, die diesbezügliche Korrektion ergab aber erst einen Einfluß auf die 8. Dezimale.

Berechnung der Versuche.

Berechnet wird der Diffusionskoeffizient nach der Formel von Maxwell[1]) aus der Dichtenverteilung der diffundierenden Gase in beiden Hälften des Apparates. Die Dichtenverteilung läßt sich bestimmen aus der partiellen Differentialgleichung:

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t} = k \frac{\partial^2 \varrho}{\partial x^2}$$

Führt man für ϱ die proportionalen Partialdrucke ein, so erhält man

$$\frac{\partial p}{\partial t} = k \frac{\partial^2 p}{\partial x^2}$$

Unter Berücksichtigung der Nebenbedingungen erhält man als Integral dieser Gleichung[2])

$$p_1 = \frac{p}{2}\left[1 + \frac{4}{\pi}\left(\frac{1}{1} e^{-\frac{\pi^2}{a^2} kt} \cos\frac{\pi x}{a} - \frac{1}{3} e^{-\frac{9\pi^2}{a^2} kt} \cos\frac{3\pi x}{a} - \ldots\right)\right]$$

Hierin bedeutet a die Länge des Apparates, k den Diffusionskoeffizienten und t die Diffusionszeit. Aus dieser Gleichung läßt sich der Partialdruck an verschiedenen Stellen des Rohres und zu verschiedenen Zeiten berechnen. Durch die angestellten Versuche wird aber nicht die Dichtenverteilung direkt ermittelt, sondern die gesamte Menge des Gases in Volumprozenten, die sich nach einer bestimmten Zeit in einer Hälfte des Apparates befinden. Die Mengen desselben Gases u und o in der unteren und oberen Rohrhälfte sind gegeben durch:

$$u = q \int_0^{\frac{a}{2}} p \, dx = q \, p \, a \left[\frac{1}{4} + \frac{2}{\pi^2}\left(\frac{1}{1} e^{-\frac{\pi^2}{a^2} kt} + \frac{1}{9} e^{-\frac{9\pi^2}{a^2} kt} + \ldots\right)\right]$$

[1]) J. Cl. Maxwell, Phil. Mag. 1868. 35, S. 199.
[2]) Deutsch, Diss. Halle 1907, S. 12.

$$0 = q \int_{\frac{a}{2}}^{a} p \, dx = q \, p \, a \left[\frac{1}{4} - \frac{2}{\pi^2} \left(\frac{1}{1} e^{-\frac{\pi^2}{a^2} kt} + \frac{1}{9} e^{-\frac{9\pi^2}{a^2} kt} + \ldots \right) \right]$$

q bedeutet den Querschnitt des Rohres.

Hieraus bildet man:

$$\text{I.} \quad \frac{u - 0}{u + 0} = \frac{8}{\pi^2} \left[\frac{1}{1} e^{-\frac{\pi^2}{a^2} kt} + \frac{1}{9} e^{-\frac{9\pi^2}{a^2} kt} + \ldots \right]$$

In dieser Gleichung ist alles bekannt außer k.

Läßt man das schwerere Gas gegen ein Gemisch diffundieren, das β-Teile des schwereren Gases und 1 — β-Teile des leichteren enthält, so folgt aus den veränderten Nebenbedingungen

$$\text{II.} \quad \frac{u - 0}{u + 0} \cdot \frac{1 + \beta}{1 - \beta} = \frac{8}{\pi^2} \left[\frac{1}{1} e^{-\frac{\pi^2}{a^2} kt} + \frac{1}{9} e^{-\frac{9\pi^2}{a^2} kt} + \ldots \right]$$

Läßt man ein Gemisch gegen das leichtere Gas diffundieren, so modifizieren sich auch die Nebenbedingungen, doch heben sich bei der Schlußformel die Bruchteile β wieder fort, so daß für diesen Fall auch nach Formel I zu rechnen ist.

Obermayer[1]) hat eine Tabelle für kt als Argument berechnet, aus der sich für gefundene Werte von $\frac{u - 0}{u + 0}$ die zugehörigen Werte von kt entnehmen lassen. Um seine Werte für die Versuche des hiesigen Instituts brauchbar zu machen, müssen sie mit $\left(\frac{a}{a'}\right)^2 \left(\frac{0.9993}{0.8662}\right)^2$ multipliziert werden, wobei a = der Länge des Institutionsapparates, a' = der des Obermayerschen Apparates ist.

Für die Kohlensäure-Wasserstoffversuche entnahm ich die so umgerechneten Werte der Schmidt'schen Tabelle.[2]) In dieser und den folgenden Tabellen ist t = 1 gesetzt.

Für die Neon-Helium-Versuche mußte ich mir die Tabellen selbst berechnen. Für die Diffusion der reinen Gase und für

[1]) A. v. Obermayer, Wiener Sitzungsbericht 81 II, S. 1113. 1880.
[2]) R. Schmidt, Diss. S. 16. 1904.

Tabelle I a.

$\frac{u-0}{u+0}$	k t
0.27930	0.10781
0.27565	0.10914
0.27204	0.11047
0.26846	0.11180

die Diffusion von Neon gegen ein Neon-Heliumgemisch kamen die Werte der Tabelle I b in Betracht. Die bei der Diffusion eines Gemisches gegen reines Helium auftretenden Werte finden sich in der Tabelle I c.

Tabelle I b.

$\frac{u-0}{u+0}$	k t
0.13909	0.17834
0.14093	0.17701
0.14280	0.17568
0.14470	0.17435
0.14660	0.17302
0.14854	0.17169
0.15051	0.17036

Tabelle I c.

$\frac{u-0}{u+0}$	k t
0.16073	0.16371
0.16286	0.16238
0.16502	0.16105

Um den so gefundenen Koeffizienten k_1, dem Meter und Stunden als Einheiten zu Grunde liegen, von den Versuchsbedingungen

zu befreien und auf 760 mm Druck und 15° zu reduzieren, bedient man sich der folgenden Gleichung:[1])

$$k = k_1 \left(\frac{1 + \alpha\, 15}{1 + \alpha\, \vartheta}\right)^n \cdot \frac{p}{760}.$$

Für verschiedene Gaskombinationen wurde n experimentell bestimmt. Für Kohlensäure-Wasserstoff fand v. Obermayer[2]) $n = 1.74$. Für die Neon-Heliumversuche benutzte ich die Temperaturexponenten n_1 und n_2 der Reibungskoeffizienten der beiden Gase, die nach der Theorie von O. E. Meyer[3]) zu dem Temperaturexponenten n ihres Diffusionskoeffizienten in der Beziehung stehen, daß

$$n = 1 + \frac{n_1 + n_2}{2}.$$

Die Werte n_1 und n_2 wurden aus Reibungsversuchen von Rankine[4]) ermittelt.

Dieser fand

$$\text{für Neon } \frac{\eta_{100}}{\eta_{13.8}} = 1.185,$$

$$\text{für Helium } \frac{\eta_{99.7}}{\eta_{13.2}} = 1.195.$$

Da $\eta_\vartheta = \eta_0\ (1 + \alpha\, \vartheta)^n$, so erhält man

$$\text{für Neon } n_1 = 0.6450$$
$$\text{für Helium } n_2 = 0.6734.$$

Also ist $n = 1.6592$.

[1]) Loschmidt, Wiener Sitzungsber. 1870, 62, II, S. 473.
[2]) v. Obermayer, Wiener Sitzungsber. 1880, 81, II, S. 1124.
[3]) O. E. Meyer, Die kin. Theorie der Gase 1899, S. 272.
[4]) A. O. Rankine, Phys. Zeitschrift 1910, 11, S. 748.

Diffusion von Kohlensäure und Wasserstoff.

Tabelle II gibt eine Übersicht über die Vorversuche.

Kolumne zwei und drei gibt den durch die Analysen bestimmten Gehalt an Kohlensäure in den beiden Rohrhälften in Volumprozenten. $u_{korr.}$ ist der Gehalt des unteren Rohres, der wegen der Ungleichheit der Rohrhälften korrigiert war, h ist die Diffusionszeit in Stunden und p und ϑ sind Druck und Temperatur während des Versuchs.

Tabelle II.

Datum	u	o	$u_{korr.}$	u − o	u + o	$\frac{u-o}{u+o}$	h	k_1
30. 3. 1916	64.12	36.44	63.77	27.34	100.20	0.27286	½	0.22034
	64.13	36.41						
	64.13	36.43						
5. 4. 1916	64.25	36.22	63.91	27.65	100.17	0.27603	½	0.21800
	64.30	36.31						
	64.27	36 26						
11. 4. 1916	64.08	36.41	63.74	27.31	100.17	0.27263	½	0.22050
	64.12	36.46						
	64.10	36.43						

k_1	p	ϑ	k
0.22034	762.17	16.17	0.21941
0.21800	761.41	14.18	0.21950
0.22050	749.45	14.55	0.21802

Mittel: 0.21897 $m^2 \cdot h^{-1} \pm 65$.

Zum Vergleich führe ich einige Werte an, die von früheren Beobachtern gefunden wurden.

R. Schmidt: 0.21748 ± 50.

A. Lonius: $0.21879 + 259$.

E. Poser: 0.21811 ± 150.

Diffusion von Neon und Helium.

Tabelle III gibt die Daten, die bei der Diffusion der reinen Gase ermittelt wurden. L bedeutet das Gewicht des Gases in Gramm auf der linken Wagschale, R das auf der rechten. M ist das Mittel aus beiden. p_1 und ϑ_1 sind Druck und Temperatur beim Füllen der Wägekugel, p und ϑ Druck und Temperatur während des Versuchs, D ist die Dichte des Gasgemisches. k_1 ist der in Metern und Stunden als Einheiten berechnete, k der auf 760 mm Druck und 15° reduzierte Diffusionskoeffizient.

Im zweiten Versuch ist die zweite Analyse der unteren Hälfte nicht berücksichtigt worden. Die berechnete Dichte zeigt eine zu große Differenz gegen die andern Analysen. Ob ein Fehler bei der Wägung oder eine falsche Ablesung am Katheto-meter vorliegt, konnte nicht mehr festgestellt werden.

Tabelle III.

Datum	Rohr	L	R	M	p_1	ϑ_1	D	Mittel D	% Ne
26. VIII. 1916	u	0.006429	0.006601	0.006515	564.30	19.10	6.620	6.604	57.31
		0.004732	0.004734	0.004733	412.91	19.81	6.589		
	o	0.006597	0.006805	0.006702	707.60	20.76	5.461	5.460	42.99
		0.005693	0.005858	0.005775	606.97	19.30	5.459		
11. IX. 1916	u	0.006042	0.006129	0.006085	525.06	18.33	6.628	6.628	57.61
		0.004656	0.004674	0.004665	447.36	16.79	5.932		
	o	0.006294	0.006094	0.006194	636.24	16.12	5.525	5.414	42.42
		0.004644	0.004545	0.004594	490.03	15.27	5.304		
21. IX. 1916	u	0.008291	0.008363	0.008327	717.77	17.46	6.615	6.631	57.64
		0.004132	0.004228	0.004180	357.12	16.24	6.646		
	o	0.006332	0.006412	0.006372	667.42	16.68	5.429	5.424	42.54
		0.005482	0.005510	0.005496	579.26	17.89	5.418		

Datum	$u_{korr.}$	o	u − o	u + o	$\frac{u-o}{u+o}$	h	k_1	p	ϑ	k
26. VIII.	56.99	42.99	14.00	99.98	0.14003	$^1/_2$	0.35532	742.71	19.75	0.33788
11. IX.	57.29	42.42	14.87	99.71	0.14913	$^1/_2$	0.34258	742.48	16.30	0.33218
21. IX.	57.32	42.54	14.78	99.86	0.14801	$^1/_2$	0.34412	751.08	17.23	0.33569

Mittel: 0.33525 $m^2 \cdot h^{-1} \pm 205$.

Diffusion von reinen Gasen und Gemischen.

a) Herstellung der Gasgemische.

Um die Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis zu untersuchen, benutzte ich die Gemische, die sich bei der Diffusion der reinen Gase ergeben hatten. Für die erste Versuchsreihe nahm ich die Gemische der unteren Rohrhälfte. Die Dichte bestimmte ich noch einmal zu 6.627 (0 = 16). Dies entspricht einer Zusammensetzung von

57.60 % Neon
42.40 % Helium.

Bezeichnet man mit N_1 die Anzahl der Moleküle des schwereren Gases in der Volumeneinheit, mit N die Gesamtzahl der Moleküle ebenfalls in der Raumeinheit, so ist das Mischungsverhältnis $\frac{N_1}{N} = 0.2880$, falls man das Gemisch gegen Helium diffundieren läßt.

Für die zweite Versuchsreihe nahm ich die Gemische der oberen Hälfte und vereinigte sie in einer Saletpipette, die noch einen kleinen Rest von Helium enthielt. Die Dichte dieses Gemisches bestimmte ich zu 5.361 (0 = 16). Es enthielt also

41.76 % Neon
58.24 % Helium.

Falls Neon gegen dies Gemisch diffundiert, ist das Mischungsverhältnis $\frac{N_1}{N} = 0.7088$.

Die Gemische waren durch Beobachtung im Spektralapparat untersucht worden und hatten sich, soweit sich mit dieser Methode feststellen ließ, als rein erwiesen.

b) Diffusion von Neon-Heliumgemisch gegen Helium.

Tabelle IV a.

Datum	Rohr	L	R	M	p_1	ϑ_1	D	Mittel D	% Ne
16. X. 1916	u	0.006001	0.005629	0.005815	688.23	12.07	4.728	4.715	33.68
		0.005964	0.005775	0.005869	702.94	13.88	4.702		
	o	0.004253	0.004060	0.004156	599.44	16.95	3.946	3.942	24.01
		0.004187	0.004187	0.004187	604.73	16.73	3.938		
8. XI. 1916	u	0.005079	0.005120	0.005899	618.07	16.59	4.690	4.694	33.41
		0.005811	0.005723	0.005767	695.87	15.78	4.698		
	o	0.005737	0.005929	0.005833	836.45	14.40	3.934	3.936	23.93
		0.002541	0.002743	0.002642	379.83	15.52	3.939		

Tabelle IV b.

Datum	$u_{korr.}$	o	u − o	u + o	$\frac{u-o}{u+o}$	h	k_1	p	ϑ	k
16. X.	33.49	24.01	9.48	57.50	0.16487	$^1/_2$	0.32228	751.46	14.50	0.31956
8. XI.	33.22	23.93	9.29	57.15	0.16256	$^1/_2$	0.32514	738.19	13.56	0.32582

Mittel: 0.32269 $m^2 h^{-1} \pm 310$.

c) Diffusion von Neon gegen Neon-Heliumgemisch.

Tabelle V a.

Datum	Rohr	L	R	M	p_1	ϑ_1	D	Mittel D	% Ne
25. XI. 1916	u	0.007328	0.007465	0.007396	524.00	14.45	7.964	7.979	74.50
		0.010576	0.010743	0.010659	746.58	12.24	7.994		
	o	0.007659	0.007864	0.007761	595.96	11.84	7.281	7.283	65.80
		0.006769	0.007089	0.006929	535.17	13.65	7.285		
7. XII. 1916	u	0.012493	0.012129	0.012311	859.86	13.85	8.062	8.051	75.41
		0.010366	0.009983	0.010174	708.05	12.06	8.040		
	o	0.007171	0.007111	0.007141	546.29	12.68	7.330	7.336	66.47
		0.010381	0.009354	0.009867	749.14	10.98	7.342		

Tabelle V b.

Datum	$u_{korr.}$	o	u − o	u + o	$\frac{u-o}{u+o}\frac{1+\beta}{1-\beta}$	h	k_1	p	ϑ	k
25. XI.	74.08	65.80	8.28	139.88	0.14408	$^1/_2$	0.34956	756.77	14.05	0.34996
7. XII.	74.99	66.47	8.52	141.46	0.14660	$^1/_2$	0.34604	751.03	15.61	0.34072

Mittel: 0.34533 $m^2\,h^{-1}$ + 460.

Der zweite Wert des Diffusionskoeffizienten ist hier nicht völlig gleichwertig mit dem ersten. Bei den Wägungen waren nämlich Störungen aufgetreten, deren Ursache nicht genau ermittelt werden konnte.

Übersicht über die Ergebnisse.

Tabelle VI.

Datum	Diffusion von		gegen		$\frac{N_1}{N}$	k	Mittel k
	% Ne	% He	% Ne	% He			
16. X.	57.60	42.40	–	100	0.2880	0.31956	0.32269
8. XI.	57.60	42.40	—	100		0.32582	
26. VIII.	100	—	—	100	0.5000	0.33788	0.33525
11. IX.	100	—	—	100		0.33218	
21. IX.	100	—	—	100		0.33569	
25. XI.	100	—	41.76	58.24	0.7088	0.34996	0.34533
7. XII.	100	—	41.76	58.24		0.34072	

Vergleich von Ergebnis und Theorie.

Die Theorie der Diffusion ist besonders von Stefan,[1]) Meyer,[2]) Groß[3]) und Chapman[4]) behandelt.

Stefan's Theorie, die einen konstanten Diffusionskoeffizienten liefert, ist durch die Versuche widerlegt. Ebenso sind Chapman's Formeln unbrauchbar, da auch sie eine Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis verneinen.

Der Diffusionskoeffizient muß aber vom Mischungsverhältnis abhängig sein. Um nämlich den Diffusionsvorgang darzustellen, genügt die Kenntnis dreier Konstanten: des Molekulargewichts, der mittleren molekularen Weglänge und der mittleren molekularen Geschwindigkeit. Je nachdem an einer Stelle des Diffusionsrohres die Moleküle der einen oder der andern Gattung vorherrschen, wird die mittlere Weglänge des betrachteten Moleküls mehr dem einen oder dem andern Grenzwert gleichkommen. Die in die Rechnung einzuführende Weglänge hängt also vom Mischungsverhältnis ab, und da der Diffusionskoeffizient eine Funktion der Weglänge ist, so kann er keine Konstante sein.

O. E. Meyer hat die Formel des Diffusionskoeffizienten aufgestellt, indem er die Stärke des Diffusionsstromes berechnet, d. h. indem er die Teilchen berechnet, die in der einen Richtung mehr hindurchtreten, und indem er annimmt, daß die hierdurch entstehende Ungleichheit des Druckes dadurch verschwindet, daß eine äquivalente Anzahl von Teilchen des Gemisches in der entgegengesetzten Richtung zurücktreten. So gelangt er zu der Formel:

[1]) Stefan, Wiener Sitzungsber. 1872.
[2]) O. E. Meyer, Die kin. Theorie der Gase, 1899, S. 267.
[3]) G. Groß, Wied. Annalen, 1890, 40, S. 424.
[4]) S. Chapman, Phil. Trans. Series A 211, 1912, S. 479.

$$k = \frac{1}{8\,N}\left\{\frac{\omega_1^{\,2}}{\sigma^2\sqrt{\omega_1^{\,2}+\omega_2^{\,2}}+\varsigma_1^{\,2}\omega_1\sqrt{2}\,\frac{N_1}{N_2}}+\frac{\omega_2^{\,2}}{\sigma^2\sqrt{\omega_1^{\,2}+\omega_2^{\,2}}+\varsigma_2^{\,2}\omega_2\sqrt{2}\,\frac{N_2}{N_1}}\right\}.$$

Hierin bedeutet N die Loschmidtsche Zahl für 15°, und zwar wurde für 0° die Zahl $2.78\cdot10^{19}$ genommen, die Dorn als Mittel aus sieben experimentell bestimmten Werten berechnet hat, $N = N_1 + N_2$, ω_1 und ω_2 sind die mittleren molekularen Geschwindigkeiten, der Index 1 gilt immer für das schwerere Gas, und ς_1 und ς_2 sind die Halbmesser der Wirkungssphären beim Zusammenstoß von gleichartigen Teilchen, σ beim Zusammenstoß von ungleichartigen Molekülen. Nach einer von Stefan aufgestellten Vermutung, die durch die Erfahrung bestätigt wurde, ist $\sigma = \frac{1}{2}(\varsigma_1 + \varsigma_2)$.

Zur Darstellung der Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis ist auch die Meyersche Formel wenig geeignet, sie ergibt eine viel größere Abhängigkeit als der Versuch. Deshalb hat Groß eine Modifikation dieser Gleichung unternommen. Er bestreitet nämlich die Berechtigung, die zurücktretenden Moleküle mit in Rechnung zu ziehen, da sie zum reinen Diffusionsvorgang nicht gehören. Je größer die Mengen der diffundierenden Gase sind, desto geringer werden die Druckänderungen und diese verschwinden ganz; wenn man unendliche Mengen nimmt.

Groß hat also seine Formel für unbegrenzte Mengen aufgestellt und erhält:

$$k = \frac{\pi}{16}\,\omega\sqrt{m}\left\{\frac{1}{m_1\left(\frac{N_1}{N}\frac{1}{l_1}+\frac{N_2}{N}B\right)}+\frac{1}{m_2\left(\frac{N_2}{N}\frac{1}{l_2\sqrt{m_2}}+\frac{N_1}{N}B\right)}\right\},$$

$$\text{wobei } B = \frac{1}{4\sqrt{2}}\left(\frac{1}{\sqrt{l_1}}+\frac{1}{\sqrt{l_2}}\right)^2\sqrt{\frac{m_1+m_2}{m_1\cdot m_2}}.$$

Hierin sind die m die Molekulargewichte, die l die mittleren molekularen Weglängen.

Macht man nun von der Beziehung Gebrauch, daß

$$\omega^2 m = \omega_1^{\,2} m_1 = \omega_2^{\,2} m_2 \text{ und } m_1 : m_2 = \omega_2^{\,2} : \omega_1^{\,2},$$

so erhält man

$$k = \frac{\pi}{16}\left\{\frac{N_1}{N}\frac{\omega_1}{l_1} + \frac{N_2}{N}\frac{1}{4\sqrt{2}}\left(\frac{1}{\sqrt{l_1}} + \frac{1}{\sqrt{l_2}}\right)^2\sqrt{\omega_1^2 + \omega_2^2}\right.$$

$$\left. + \frac{N_2}{N}\frac{\omega_2}{l_2} + \frac{N_1}{N}\frac{1}{4\sqrt{2}}\left(\frac{1}{\sqrt{l_1}} + \frac{1}{\sqrt{l_2}}\right)^2\sqrt{\omega_1^2 + \omega_2^2}\right\}.$$

Die mittleren molekularen Geschwindigkeiten berechnete ich aus der Gleichung

$$\omega = \sqrt{\frac{8 \cdot Q \cdot g \cdot h\,(1 + \alpha\,15)}{\pi \cdot \rho}}.$$

Für ρ setzte ich die auf 0^0 und 760 mm Druck und $H_2O = 1$ bezogene Dichte meiner Gase ein

$$\rho_{Ne} = 0.00089474$$
$$\rho_{He} = 0.00018070$$

Q ist die Quecksilberdichte bei $0^0 = 13.5957$.
g ist die Erdbeschleunigung für Halle = 981.14.
h ist der Normaldruck.

So fand ich die mittleren molekularen Geschwindigkeiten für 15^0 und 760 mm Druck

$$\omega_1 = 55171 \text{ cm sec}^{-1}$$
$$\omega_2 = 122770 \text{ cm sec}^{-1}.$$

Zur Ermittlung der molekularen Weglängen benutzte ich die Reibungsbeobachtungen von Rankine.[1]) Dieser fand für 0^0:

$$\eta_{Ne} \cdot 10^4 = 2.981$$
$$\eta_{He} \cdot 10^4 = 1.879.$$

Nun besteht die Beziehung $\eta_t = \eta_0\,(1 + \beta\,\theta)$. β wurde praktisch bestimmt

für Helium: $\beta \cdot 10^3 = 2.32$
für Neon: $\beta \cdot 10^3 = 2.21$.

So erhält man für 15^0:

$$\eta_{Ne} \cdot 10^7 = 3079.7$$
$$\eta_{He} \cdot 10^7 = 1944.4.$$

[1]) A. O. Rankine, Phys. Zeitschrift 1910, 11, S. 749.

Aus den Gleichungen[1])

$$l = \frac{\eta_1 (1 + \alpha 15)}{0.30967 \cdot \rho \omega} \quad \text{und} \quad \varsigma^2 = \frac{1}{1 \cdot N \cdot \pi \cdot l \cdot 2}$$

berechnete ich die mittleren molekularen Weglängen

$$l_1 = 0.000021254 \text{ cm}$$
$$l_2 = 0.000029860 \text{ cm}$$

und die Halbmesser der Wirkungssphären

$$\varsigma_1 = 2.005 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$
$$\varsigma_2 = 1.691 \cdot 10^{-8} \text{ cm},$$

also $\sigma = \frac{1}{2} (\varsigma_1 + \varsigma_2) = 1.848 \cdot 10^{-8}$ cm.

Den Vergleich der Versuchsergebnisse mit den theoretisch berechneten Werten zeigt folgende Tabelle.

Tabelle VII.

$\frac{N_1}{N}$	k nach Meyer	k nach Groß	k beobachtet
0.2880	0.24119	0.32704	0.32269
0.500	0.33644	0.33636	0.33525
0.7088	0.43038	0.34655	0.34533

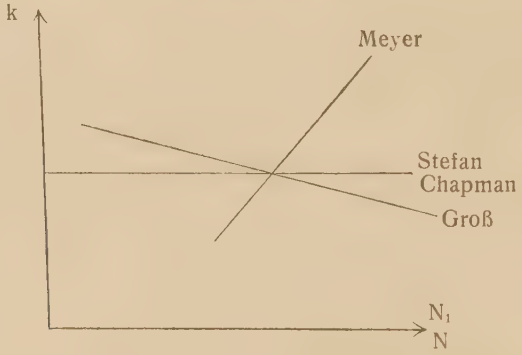
Die Meyersche Formel gibt eine bedeutend größere Abweichung, als die Großsche Formel und als das Experiment.

Bemerkenswert ist, daß bei den bisher untersuchten Gaskombinationen — mit zwei Ausnahmen — die Großsche Formel die Abweichung im entgegengesetzten Sinne gibt, als das Experiment und die Meyersche Formel. Wenn man die Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten vom Mischungsverhältnis graphisch darstellt, so erhält man folgende Figur (s. S. 36).

Nur bei den Gaskombinationen Wasserstoff-Sauerstoff und Neon-Helium gibt die Großsche Formel sowohl die Größenordnung als auch den Sinn der Abweichung richtig an, das heißt, sie gibt einen größeren Diffusionskoeffizienten mit zunehmendem Gehalt an spezifisch schwererem Gase.

[1]) O. E. Meyer, Die kin. Theorie der Gase 1899, S. 189 u. 162.

Da man es hier mit vier relativ leichten Gasen zu tun hat, so liegt die Vermutung nahe, daß die Molekulargewichte einen Einfluß auf den Sinn der Formel ausüben, doch lassen sich die Grenzwerte von m_1 und m_2, für die die Großsche Formel ihr



Zeichen wechselt, nicht bestimmen, da auch die molekularen Weglängen vom Molekulargewicht abhängen.

Dem erwähnten Resultat bei Wasserstoff-Sauerstoff-Diffusion, das Deutsch erhalten hat, steht allerdings ein anderes Ergebnis von Jackmann[1]) gegenüber, der bei seinen Versuchen kleinere Diffusionskoeffizienten bei wachsendem Mischungsverhältnis erhielt. Doch sind seine Werte wenig zuverlässig, weil er nach einer ungenauen Methode gearbeitet hat. Er hatte nämlich das obere Rohr nochmals geteilt und untersuchte also den Diffusionskoeffizienten an der Stelle $\frac{a}{2}$ und $\frac{3}{4}$ a, doch ändern sich an der letzten Trennungsstelle die Partialdrucke mit der Zeit.

Die Übereinstimmung der Ergebnisse mit der Theorie von Groß hat Lonius[2]) in einer Tabelle dargestellt. Er bezeichnet

+: zunehmender Diffusionskoeffizient bei zunehmendem Gehalt an spezifisch schwererem Gase,

--: abnehmender Diffusionskoeffizient bei zunehmendem Gehalt an spezifisch schwererem Gase.

[1]) O. Jackmann, Diss. Halle 1906.

[2]) A. Lonius, Annalen der Physik, 1909, S. 677.

Gaskomb.	Beobachter	Experiment	Theorie
O—H	Jackmann	—	+
N—H	„	—	+
O—N	„	—	+
O—H	Deutsch	+	+
CO_2—H	„	+	—
Ar—He	Schmidt	+	—
Ar—He	Lonius	+	—
Ar—Ne	Poser	+	—
Ne—He	Grollmus	+	+

Wenn man von den unsicheren Ergebnissen Jackmanns absieht, so kann man sagen, daß die Experimente einen wachsenden Diffusionskoeffizienten mit wachsendem Mischungsverhältnis ergeben. Die Großsche Formel dagegen gibt bei den schwereren Gaskombinationen einen kleineren Diffusionskoeffizienten mit wachsendem Mischungsverhältnis.

Eine Übersicht über die bisher gefundenen Diffusionskoeffizienten der Edelgase gibt die folgende Tabelle.

Tabelle VIII.

Gaskomb.	k
Ar—Ne	0.10940
Ar—He	0.25405
Ne—He	0.33525

In grober Annäherung verhalten sich die Werte wie 1 : 2 : 3, das heißt sie verhalten sich umgekehrt wie die Molekulargewichte der Gaskombinationen, die ja hier gleich den Atomgewichten sind.

Ein so einfacher Zusammenhang zwischen den Diffusionskonstanten und den Molekulargewichten ist bisher nicht beobachtet worden. In der Literatur fand ich hierüber nur Angaben

bei von Obermayer[1]) und Loschmidt[2]). Beide haben gefunden, daß die Diffusionskoeffizienten mit der Verschiedenheit der Molekulargewichte der ineinander diffundierenden Gase in Zusammenhang zu stehen scheinen, es gelang aber nicht, diese gesetzmäßige Beziehung klarzulegen. Loschmidt stellte an der zuerst zitierten Stelle als wahrscheinlich auf, daß die Diffusionskoeffizienten sich umgekehrt verhalten wie die Wurzeln aus den Molekulargewichten, doch ergab sich nur für einige Gaskombinationen eine näherungsweise Gültigkeit.

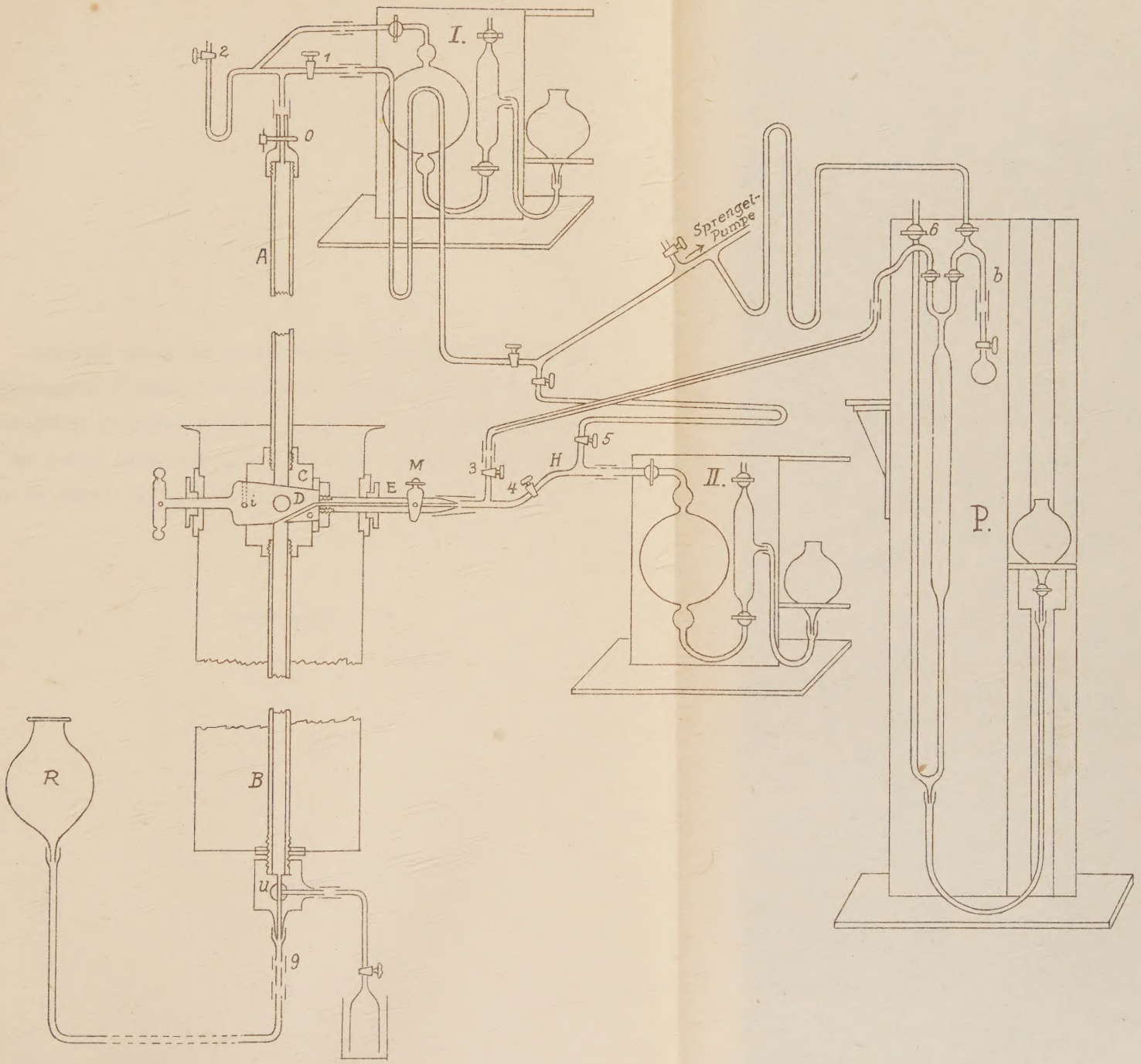
Es liegt nahe zu vermuten, daß die hier beobachteten einfachen Verhältnisse ihren Grund in der Einatomigkeit der Edelgase haben, eine theoretische Erklärung läßt sich aber nicht geben, auch ist die Zahl der untersuchten Kombinationen zu gering, um sichere Angaben machen zu können.

Aus den Formeln ist die Art der Beziehung von Diffusionskoeffizient und Molekulargewicht nicht ersichtlich. Da die molekularen Geschwindigkeiten umgekehrt proportional den Molekulargewichten sind, so ersieht man aus ihnen nur, daß die Kombination der schwersten Gase den kleinsten, die der leichtesten Gase den größten Diffusionskoeffizienten ergeben muß.

---

[1]) Wiener Sitzungsber. 1882, Bd. 85, II, S. 748.

[2]) Wiener Sitzungsber. 1870, Bd. 61, II, S. 367, Bd. 62, II, S. 468.


I.
2
1
0
A
Sprengel-
Pumpe
6
b
P.
M
C
D
E
3
4
H
5
II.
R
B
u
9

Angeregt wurde die Arbeit von dem verstorbenen Geheimen Regierungsrat Professor Dr. E. Dorn, dessen ich stets in tiefer Dankbarkeit gedenken werde. Fortgeführt und beendet wurde sie mit gütiger Unterstützung von Professor Dr. K. E. F. Schmidt, dem ich hierfür aufrichtigen Dank sage.

Lebenslauf.

Geboren bin ich, Marie Eleonore, Sophie Margarete Grollmus, am 9. September 1889 in Gutenberg als Tochter des Pastors Friedrich Grollmus und seiner Frau Frieda, geb. Müller. Ich besuchte die Höhere Töchterschule in Zerbst und die Herzogliche Antoinettenschule in Dessau. Nach Vorbereitung auf der staatlich genehmigten Bildungsanstalt von Dr. H. Krause in Halle, erhielt ich Ostern 1912 an dem Realgymnasium in Langensalza das Reifezeugnis. Seit dieser Zeit studiere ich an der Universität Halle Mathematik und Naturwissenschaften.

Meine Lehrer waren die Herren Professoren und Dozenten: Abert, Boeke, Dorn, Erismann, Fries, Geißler, Gutzmer, Krueger, Martiny, Menzer, Mulert, Schmidt, Schulze, Stammler, Tubandt, Vorländer, Waetzoldt, Wangerin, v. Wolff.

Ihnen allen bin ich zu großem Danke verpflichtet.